

EPODOC / EPO

PN - JP2000273651 A 20001003

PD - 2000-10-03

PR - JP19990075401 19990319

OPD- 1999-03-19

TI - TREATMENT BEFORE COATING FOR MAGNESIUM ALLOY MATERIAL

IN - SHIMOMURA TADASHI; OSHIDA YUTAKA; INOUE YOSHIKI

PA - MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO

IC - C23C22/57

WPI / DERWENT

TI - Precoating processing of magnesium alloy material involves treating magnesium alloy material after degreasing in acid aqueous solution and hydrogen peroxide aqueous solution

PR - JP19990075401 19990319

PN - JP2000273651 A 20001003 DW200108 C23C22/57 004pp

PA - (MITN ) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

IC - C23C22/57

AB - JP2000273651 NOVELTY - Precoating processing of magnesium alloy material involves treating magnesium alloy material after degreasing process in acid aqueous solution and subsequently treating in hydrogen peroxide aqueous solution.

- USE - Use for precoating processing of magnesium alloy material.

- ADVANTAGE - Precoating processing improves the adhesion of coating film of magnesium alloy material. The waste water treatment using liquid which does not contain heavy metal compound is easily performed.

- (Dwg.0/0)

OPD- 1999-03-19

AN - 2001-065199 [08]

PAJ / JPO

PN - JP2000273651 A 20001003

PD - 2000-10-03

AP - JP19990075401 19990319

IN - INOUE YOSHIKI, OSHIDA YUTAKA, SHIMOMURA TADASHI

PA - MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

TI - TREATMENT BEFORE COATING FOR MAGNESIUM ALLOY MATERIAL

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhesion of the material with a coating film with a treating soln. which does not contain a heavy metal compd. by executing degreasing treatment, thereafter executing treatment with an acidic aq. soln. and moreover executing treatment with an aq. soln. of hydrogen peroxide.

- SOLUTION: A magnesium alloy material (Mg-Al-Zn series, Mg-Al-Mn series or the like) before coating is subjected to degreasing treatment to remove cutting oil or the like on the surface. The alloy material is treated with an acidic aq. soln. (preferably nitric acid) of 0.1 to 300 g/L concn. composed of inorganic acid such as sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid and organic acid such as formic acid, acetic acid and oxalic acid, and the surface is roughened to improve the adhesion of the coating film, and, moreover, a peeling agent and the other organic matters on the surface are removed. Next, it is treated with an aq. soln. of hydrogen peroxide of 0.1 to 350 g/L concn. to clean the surface of the alloy material, and, moreover, the surface is oxidized to improve the adhesion of a coating film. In this way, a burden on environmental contamination is reduced, and waste water discharging treatment after use is facilitated.

I - C23C22/57

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-273651  
(P2000-273651A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 3 C 22/57

識別記号

F I  
C 2 3 C 22/57

テームコード (参考)  
4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-75401

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 井上 義彰

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 押田 豊

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 下村 正

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金材の塗装前処理方法

(57) 【要約】

【課題】 重金属を含まない処理液でマグネシウム合金材に対して、塗膜の密着性を向上させる塗装前処理方法を提供する。

【解決手段】 塗装前のマグネシウム合金材を処理する方法において、脱脂処理後のマグネシウム合金材を酸性水溶液で処理した後、過酸化水素水溶液で処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗装前のマグネシウム合金材を処理する方法において、脱脂処理後のマグネシウム合金材を酸性水溶液で処理した後、過酸化水素水溶液で処理することを特徴とするマグネシウム合金材の塗装前処理方法。

【請求項2】 酸性水溶液が硝酸、硫酸、塩酸、酢酸又は蟻酸を含有する請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 酸性水溶液の濃度が0.1～300 g/Lである請求項1記載の処理方法。

【請求項4】 過酸化水素水溶液の濃度が0.1～350 g/Lである請求項1記載の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウム合金材の塗膜の密着性を向上しつつ、浸漬法や噴霧法などの簡易な方法で重金属化合物を含まない液を用いた表面処理に関する方法である。

## 【0002】

【従来の技術】マグネシウム合金材は表面が活性である為に大気暴露時の実用上の耐食性の維持が困難である。そこで、数々の方法で表面を処理し、塗装されている。例えば、特開平6-330341号公報において亜鉛イオン、マンガンイオン、燐酸イオン、フッ素化合物、過酸化水素又は亜硝酸である皮膜化成促進剤を含む燐酸亜鉛処理液を用いた塗装前処理方法が提案されている。

【0003】また、特開平8-134662号公報では、燐酸亜鉛処理液中に溶出してくるマグネシウムイオンに対して錯フッ化物が当量比で1以下となるように、燐酸亜鉛処理液に添加しマグネシウムイオンを系外に沈殿させて処理液を管理する塗装前処理方法が提案されている。これらの方法には亜鉛イオン、マンガンイオン等の重金属イオンとフッ素化合物のような環境汚染に負担が掛かる物質を使用している。更には重金属イオンによる分解で過酸化水素の使用量が増大し、コストが増加する問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における上記したような課題を解決し、重金属化合物を含まない処理液によって、マグネシウム合金材と塗膜の密着性を向上し、更に環境汚染の負担を軽減し、使用後の廃水処理が容易である塗装前の処理方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、マグネシウム合金材の塗装前の処理方法について鋭意検討を重ねた結果、酸性液で処理後、過酸化水素の含有水溶液で処理すれば、重金属を使用しなくても塗膜の密着性が良くなることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、塗装前のマグネシウム合金材を処理する方法において、脱脂後のマグネシウム合金材を酸性液で処理した後、過

酸化水素水溶液で処理することを特徴とするマグネシウム合金材の塗装前処理方法に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のマグネシウム合金材は、マグネシウムを含む合金材料であり、その仕様は特に限定するものでない。具体的には、Mg-Al-Zn系、Mg-Al-Mn、Mg-Al-Si、Mg-Al-Re系などが挙げられる。本発明の脱脂処理は、塗膜の密着性に影響を与える表面の切削油等を除去するための処理であり、ここで用いる脱脂剤は特に限定されるものでない。

【0007】本発明の酸性液は、表面の粗化による塗膜の密着性の向上と共に、表面付近にある主に成形で使用する剥離剤やその他有機物を除去するための処理に用いる。また、この酸性液の処理により耐蝕性は向上する。酸性液は有機酸、無機酸を含む水溶液であり、PHが7以下であれば特に限定するものでない。具体的には、硫酸、硝酸、塩酸、燐酸などの無機酸、蟻酸、酢酸、蔞酸などの有機酸であり、好ましくは硝酸である。酸性液は、これらの1種又は2種以上の混合水溶液であり、濃度は0.1～300 g/Lである。なお、過酸化水素等の酸化剤を添加することもできる。本発明の酸性水溶液は、PHとアルカリによる中和滴定による方法で分析による濃度管理を行う。

【0008】本発明の過酸化水素水溶液は、酸性液で処理し、水洗したマグネシウム合金材の表面を清浄化させ、更に、表面を酸化させて塗膜の密着性を向上させるためのものである。この液は過酸化水素の濃度が0.1～350 g/Lであり、PHが5～14の水溶液である。この水溶液には過酸化水素の分解を抑制する成分としてポリ燐酸化合物、ホスホン酸化合物を添加することもできる。本発明での過酸化水素の含有水溶液は、PHと過マンガン酸塩などの滴定で濃度管理を行う。

【0009】本発明では、酸性液及び過酸化水素水溶液を噴霧法及び浸漬法といった簡単な方法により、複雑な形状でも均一に処理ができる。これらの処理には、水洗も含めて超音波装置や超振動板装置などの装置を用いることもできる。本発明の処理は10～30℃の常温で行うことができ、処理時間はそれぞれ5分以内である。本発明の処理を行った後、塗装する。塗装は、電着法、噴霧法などで行う。

## 【0010】

【実施例】本発明を実施例及び比較例により、具体的に説明する。

## 実施例1～6

処理対象は、Al 9%、Zn 0.7%、Mn 0.2%、その他Mgの成分であるAZ91D (ASTM規格)であるマグネシウム合金材をチクソモールド法による射出成形法で成形(サイズ: 100×100×0.8mm、平均重量: 13.9g)した材料を使用した。そして、

該材料を「脱脂処理→水洗→酸性液処理→水洗→過酸化水素含有液処理→水洗→乾燥→塗装」の順で処理をした。

【0011】マグネシウム合金材の20枚をミラケム500（米国ミラケム社製、三菱ガス化学社販売）をイオン交換水で3倍に希釈した500mlの液に40℃、20分間浸漬した。脱脂後のマグネシウム合金材を表1

に掲げる組成の酸性液（容量：2L）液に25℃、1分間浸漬処理した。処理後水洗した後、表1に示す組成に調整した過酸化水素（三菱ガス化学社製）水溶液に25℃、2分間浸漬処理した。この処理後、水に25秒間浸漬し、超音波洗浄した。

【0012】

【表1】

実施例	酸性液		過酸化水素水溶液	
	酸性物質	濃度 (g/L)	過酸化水素濃度 (g/L)	添加物種類、濃度 (g/L)
1	硫酸 + 硝酸	10 + 25	10	なし
2	硝酸	25	30	ホスホン酸ジエチル 10
3	塩酸	20	1	ホスホン酸水素ナトリウム 8
4	硫酸 + 過酸化水素	20 + 20	25	なし
5	酢酸	60	350	ピロ燐酸ナトリウム 5
6	蟻酸	35	100	なし

【0013】塗装前の処理が終わったマグネシウム合金材を50℃、10分間循環熱風で乾燥し、塗装した。塗装にはアクリル樹脂とニトロセルロースに黒色顔料を有機溶媒に混ぜた塗料（アサヒペン社製）を噴霧法で塗装（単位面積当たり10～20g/m<sup>2</sup>）した。塗装後、70℃で20分間乾燥した。こうして得られた塗膜について次の各性能試験を実施した。表2に試験結果を示した。また、処理後の廃水処理を行った。

#### 【0014】性能試験

A) 密着性試験：塗装したマグネシウム合金材を50℃のイオン交換水に10日間浸漬した後、1mm間隔の基盤目（100個）をカッターで形成し、その部分に粘着テープを粘着した後、これを剥離して残留した塗装膜の形状からJIS-K5400に基づく方法で密着性を評価した。

B) 塩水噴霧試験：塗装したマグネシウム合金材の塗装膜に1mm間隔の基盤目（100個）をカッターで形成し、35℃の塩水に165時間噴霧した。噴霧後、クロスカットした部分に粘着テープを粘着した後、これを剥離して残留した塗装膜のカット部分の非塗装部分の最大線幅を測定した。

#### 【0015】処理後の廃水処理

a) 酸性液：処理後の酸性液に10%の炭酸ソーダ水溶液でPHを9に調整した。このPHの調整で発生したスラッジをろ過し、分離した水の金属イオン濃度は、Mgが100mg/L、ALが10mg/L、Zn1.2m

g/L、Mn2.1mg/Lであった。また、フッ素イオンは検出下限（0.01mg/L）以下である。

b) 過酸化水素含有液：処理後の過酸化水素含有液は、PHを7に調整後、酵素（三菱ガス化学社製「アスクスーパー」）水溶液を添加し、5分間攪拌しながら過酸化水素を分解した。分解後の過酸化水素は濃度が0.1ppm以下であり、廃水規制に対応していることを確認した。

#### 【0016】比較例

処理対象、表面処理における水洗、乾燥条件及び塗装は、実施例と同一条件で実施した。また、試験方法も実施例と同じである。そして、「ショットブラスト→脱脂処理→水洗→表面調整→化成処理→水洗→乾燥→塗装」の順で処理を行った。実施例と同様に密着性試験、塩水噴霧試験を行った。表2に結果を示した。また、処理後の廃水処理を行った。

##### a) ショットブラスト処理

ガラスビーズによるショットブラスト処理した。処理対象物の表面の平均荒さは、4.5μmであった。

##### b) 脱脂処理

アルカリ性脱脂剤（日本ペイント社製「サーフクリーナー53ファイン5N-8」）2重量%水溶液を使用し、40℃で2分間浸漬処理した。

##### c) 表面調整

表面調整剤（日本ペイント社製「サーフファイン5N-8」）0.1重量%水溶液に室温で20秒間浸漬処理し

た。

d) 化成処理

磷酸亜鉛 1.9 g/L、磷酸マンガン 2.2 g/L、磷酸 5 g/L、珪弗化水素酸 1 g/L、過酸化水素 15 g/L の水溶液に 40℃ で 2 時間浸漬処理した。

【0017】処理後の廃水処理

処理後の化成液に 10% の炭酸ソーダ水溶液で PH を 9 に調整した。この調整で発生したスラッジを濾過し、分離した水の成分には、フッ素イオンが 0.1 g/L が含

まれていた。

【0018】

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金材の塗装前処理方法は、従来の方法と比べて塗膜の密着性が向上し、且つ、重金属化合物を含まない液を使用することにより廃水処理が容易になる。

【0019】

【表2】

	NO	密着性試験		塩水噴霧試験	
		平均荒さ ( $\mu$ m)	密着性 (1mm)	密着性 (1mm)	非塗装部分露出最大線幅 (mm)
実施例	1	0.8	100/100	100/100	0.05
	2	0.5	100/100	100/100	0.06
	3	0.7	100/100	100/100	0.05
	4	0.8	100/100	100/100	0.04
	5	0.4	100/100	100/100	0.06
	6	0.6	100/100	100/100	0.06
比較例		4.5	100/100	90/100	0.15

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K026 AA01 BA08 BB06 BB08 CA13  
CA14 CA15 CA35 DA12 DA15  
EA08 EA12 EA14